

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization

International Bureau



(43) International publication date

17 July 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) International publication number

WO 03/057773 A1

(51) International patent classification⁷: C08K 9/00,
C08L 83/06, C09D 4/06, G02B 5/32, G03H 1/04

(21) International application number: PCT/EP03/00020

(22) International filing date: 3 January 2003 (03.01.2003)

(25) Language of filing: German

(26) Language of publication: German

(30) Data relating to the priority:
102 00 760.8 10 January 2002 (10.01.2002) DE

(71) Applicant (for all designated States except US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (US only): HARADA, Takamasa [JP/JP]; 4-35-15, Kikari Inzai-machi, Chiba 270-13 (JP). KITA, Fumio [JP/DE]; Grillparzerstrasse 9, 65187 Wiesbaden (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, 64347 Griesheim (DE). DELLWO, Ulrike [DE/DE]; Am Sportplatz, 54413 Gusenburg (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). OLIVEIRA, Peter, W. [BR/DE]; Nauwieser Strasse 40, 66111

Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 27, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE). SCHNEIDER, Heike [DE/DE]; Karlstrasse 164, 66127 Saarbrücken (DE).

(74) Attorney: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH, Patent, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

81) Designated states (national): CN, JP, KR, SG, US.

(84) Designated states (regional): European Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

Published:

- With the International Search Report.
- Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received.

For an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations, reference is made to the explanations ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the beginning of each regular edition of the PCT Gazette.

As printed

(54) Title: NANOCOMPOSITE MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF INDEX OF REFRACTION GRADIENT FILMS

(54) Bezeichnung: NANOKOMPOSITMATERIAL ZUR HERSTELLUNG VON BRECHZAHLAGRADIENTENFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to solid or gel-type nanocomposite material which can be polymerised, containing a) 4.9-95.9 wt. % of a soluble polymer; b) 4-95 wt. % of a partially or totally condensed silane selected from the group of epoxyalkoxysilanes, alkoxysilanes and alkylalkoxysilanes, the silane having an inorganic condensation degree of between 33-100 % and an organic conversion degree of between 0-95 %; c) 0-60 wt. % of an acrylate; d) 0.1-50 wt. % of surface modified nanometric particles selected from the group of oxides, sulphides, selenides, tellurides, halogenides, carbides, arsenides, antimonides, nitrides, phosphides, carbonates, carboxylates, phosphates, sulphates, silicates, titanates, zirconates, aluminates, stannates, plumbates and a mixed oxides; e) 0-50 wt. % of a plasticiser; f) 0-5 wt. % of a thermal or photochemical cross-linking initiator, sensitizer, auxiliary wetting agent, adhesive agent, antioxidant, stabiliser, colouring agent, photochrome material and thermochrome material in relation to the total weight (dry weight) of the nanocomposite material.

(57) Zusammenfassung: Polymerisierbares, festes oder gelartiges Nanokompositmaterial, enthaltend a) 4,9 bis 95,9 Gew.-% eines löslichen Polymer; b) 4 bis 95 Gew.-% eines partiell oder vollständig kondensierten Silans aus der Epoxyalkoxysilane, Alkoxysilane und Alkylalkoxysilane, wobei das Silan einen anorganischen Kondensationsgrad von 33 bis 100 % und einen organischen Konversionsgrad von 0 bis 95 % aufweist; c) 0 bis 60 Gew.-% eines Acrylats; d) 0,1 bis 50 Gew.-% oberflächenmodifizierter nanoskaliger Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminate, Stannate, Plumbate sowie Mischoxide davon; e) 0 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers; f) 0 bis 5 Gew.-% eines thermischen oder photochemischen Vernetzungsinitiators, Sensitizer, Netzhilfsmittel, Adhäsionshilfsmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren, Farbstoffe, photochromen und thermochromen Stoffe, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht (Trockengewicht) des Nanokompositmaterials.

WO 03/05773 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/00020

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see annex sheet FURTHER INFORMATIONS PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box 1.2.

The current Claim 1 relates to a disproportionately large number of possible compounds and products. In fact, it encompasses so many alternatives, variables, possible permutations and/or restrictions that it appears unclear (and/or too broadly worded) to the extent that it is impossible to conduct a meaningful search. Therefore, the search was directed to the parts of the claim that can be considered clear (and/or concise), that is to say compositions comprising as constituent a) a vinyl resin or epoxy resin which can be dissolved in an organic solvent, as defined in Claim 2, and constituent d) a nanoparticle with a particle diameter of no more than 100 nm, as defined on page 5, lines 5-14.

The applicant is advised that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 03/00020

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9513326	A	18-05-1995	DE	4338361 A1	11-05-1995
			AT	216420 T	15-05-2002
			CN	1138345 A ,B	18-12-1996
			DE	59410106 D1	23-05-2002
			WO	9513326 A1	18-05-1995
			EP	0728164 A1	28-08-1996
			ES	2173127 T3	16-10-2002
			JP	9505089 T	20-05-1997
			US	6228921 B1	08-05-2001
			US	6008285 A	28-12-1999
DE 19511627	A	12-10-1995	CN	1113509 A ,B	20-12-1995
			DE	19511627 A1	12-10-1995
			FR	2718457 A1	13-10-1995
			JP	7325201 A	12-12-1995
			US	5654090 A	05-08-1997
			US	5858077 A	12-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00020

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES
IPK 7 C08K9/00 C08L 06 C09D4/06 602B5/32 H1/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K C09D 602B 603H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 13326 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;KASEMANN REINER (DE); SCHMIDT HELMUT (D) 18. Mai 1995 (1995-05-18) Ansprüche	1
A	DE 195 11 627 A (NIPPON ARC CO LTD) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) Ansprüche	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☒ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Der geltende Patentanspruch 1 bezieht sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen/Produkte: In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten, Veränderliche, mögliche Permutationen und/oder Einschränkungen, daß sie im Sinne von Art. 6 PCT in einem solchen Maße unklar (und/oder zu weitläufig gefasst) erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar (und/oder knapp gefaßt) gelten können,

nämlich auf Zusammensetzungen die als

Bestandteil a) ein in einem organischen Lösemittel lösliches Vinylharz oder Epoxidharz

wie in Anspruch 2 definiert,

Bestandteil d) ein Nanopartikel mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 100 nm

wie auf Seite 5, Z5-14 definiert.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9513326	A	18-05-1995	DE	4338361 A1	11-05-1995
			AT	216420 T	15-05-2002
			CN	1138345 A ,B	18-12-1996
			DE	59410106 D1	23-05-2002
			WO	9513326 A1	18-05-1995
			EP	0728164 A1	28-08-1996
			ES	2173127 T3	16-10-2002
			JP	9505089 T	20-05-1997
			US	6228921 B1	08-05-2001
			US	6008285 A	28-12-1999
DE 19511627	A	12-10-1995	CN	1113509 A ,B	20-12-1995
			DE	19511627 A1	12-10-1995
			FR	2718457 A1	13-10-1995
			JP	7325201 A	12-12-1995
			US	5654090 A	05-08-1997
			US	5858077 A	12-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/00020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K9/00 C08K9/06 C09D4/06 G02B5/32 G03H1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08L C08K C09D G02B G03H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 13326 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;KASEMANN REINER (DE); SCHMIDT HELMUT (D) 18 May 1995 (1995-05-18) claims	1
A	DE 195 11 627 A (NIPPON ARC CO LTD) 12 October 1995 (1995-10-12) claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2003

Date of mailing of the international search report

19/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D